

PAT-NO: JP401215776A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01215776 A  
TITLE: SURFACE-TREATED HIGH-TEMPERATURE  
SUPERCONDUCTOR AND  
PRODUCTION THEREOF  
PUBN-DATE: August 29, 1989

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
MOROHASHI, SHINICHI

INT-CL (IPC): C04B041/83, H01B012/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the title production process so designed that a protective film having CF<SB>2</SB> group, CF<SB>3</SB> group etc. is formed on the surface of a high- temperature superconductor, thereby ensuring said superconductor to be protected from deterioration with time due to moisture or temperature.

CONSTITUTION: A high-temperature superconductor of LaSrCuO, Y<SB>1</SB>Ba<SB>2</SB>Cu<SB>3</SB>Ox, or Bi<SB>1</SB>Sr<SB>1</SB>Ca<SB>1</SB>Cu<SB>2</SB>Ox-base is put in a plasma treatment apparatus, which is then fed with a fluorine compound to carry out a plasma discharge treatment on the surface of the superconductor to form on the surface a protective film of a composition containing CF<SB>2</SB> group and/or CF<SB>3</SB> group made up of at least C and F, thus obtaining the objective surface-treated high-temperature superconductor. The fluorine compound is e.g., fluoromethane-, fluoroethane-based one, or fluorolefin-based one such as tetrafluoroethylene, or vinylidene fluoride or benzotrifluoride.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-215776

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)8月29日

C 04 B 41/83  
H 01 B 12/00Z A A  
Z A AA-7412-4G  
6969-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑥ 発明の名称 表面処理高温超伝導体及びその製造方法

② 特 願 昭63-40079

② 出 願 昭63(1988)2月23日

⑦ 発 明 者 諸 橋 信 一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑦ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑦ 代 理 人 弁 理 士 井 桁 貞 一 外 2 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

表面処理高温超伝導体及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. (特定発明)

少なくとも炭素(C)、フッ素(F)の2元素の結合からなり、これら炭素が少なくとも $CF_2$ 基、 $CF_3$ 基として存在する組成の保護膜を表面に備えた表面処理高温超伝導体。

## 2. (37条3号の関連発明)

高温超伝導体をプラズマ処理装置内に設置し、この装置内にフッ素化合物、たとえば、フルオロメタン系または、フルオロエタン系、あるいは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン系、あるいはフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニル、あるいは、ベンゾトリフルオリドなどの芳香族フッ素炭化水素を流入して高温超伝導体表面にプラズマ放電

処理を行なうようにしたことを特徴とする表面処理高温超伝導体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の概要)

表面に保護膜を形成した表面処理高温超伝導体およびその保護膜の製造方法に関し、

高温超伝導体の湿気あるいは温度等の影響による経時変化を防止することを目的とし、

少なくとも炭素(C)、フッ素(F)元素の結合からなり、これら炭素が少なくとも $CF_2$ 基、 $CF_3$ 基として存在する組成の保護膜を表面に備えるように構成するとともに、

高温超伝導体をプラズマ処理内に設置し、この装置内にフッ素化合物、たとえば、フルオロメタン系または、フルオロエタン系、あるいは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン系、あるいはフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニル、あるいは、ベンゾトリフルオリドなどの芳香族フッ素炭化水素を流入して高温超伝導体表面にプラズマ放電処

理を行なうようにして構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は、表面に保護膜を形成した表面処理高温超伝導体およびその保護膜の製造方法に関する。

現在高い転移温度を示す高温超伝導体としては  $\text{LaSrCuO}$  系、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  系あるいは  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  系等が提示されており、前記  $\text{LaSrCuO}$  系のものは転移温度 ( $T_c$ ) が 40 K を示し、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  系のものは転移温度が 90 K を示し、また  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  系のものは転移温度が 105 K を示す。そして、転移温度のより高い超伝導体について各種の研究が行なわれている。

〔従来の技術〕

これら高温超伝導体のうち、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  系のものが比較的容易に作成されており、その作成方法は種々存在し、例えばラバープレス法等によってバルクとして製造したり、EB蒸着法、スパッタリング法あるいはMBE法等により基板

も  $\text{CF}_2$  基、 $\text{CF}_3$  基として存在する組成の保護膜を表面に備えるようにしたことおよび高温超伝導体をプラズマ処理内に設置し、この装置内にフッ素化合物、たとえば、フルオロメタン系または、フルオロエタン系、あるいは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン系、あるいはフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニル、あるいは、ベンゾトリフルオリドなどの芳香族フッ素炭化水素を流入して高温超伝導体表面にプラズマ放電処理を行なうようにして達成される。

〔作用〕

$\text{LaSrCuO}$  系、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  系又は  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  系等の高い転移温度を示す高温超伝導体の表面に少なくとも C、F の 2 元素からなる  $\text{CF}_2$  基、 $\text{CF}_3$  基として存在する組成の保護膜を形成すると、この保護膜が空気中の湿気および高温に対して超伝導特性を保護し耐水性、耐熱性が向上し経時変化を防止して転移温度の低下および電気抵抗の増加が有効に防止される。

( $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HgO}$ ) 上に薄膜として形成する方法がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述の各種高温超伝導体は、一般に、バルク状のもの又は薄膜状のいずれのものも製造直後はそれぞれの転移温度 ( $T_c$ ) を有していても、製造後一定期間経過すると転移温度の低下および室温での電気抵抗値の増加等の経時変化が起こり実用化の大きな障害となっていた。特に、高温超伝導体が湿気あるいは温度の影響を受けるとその経時変化が大きくなりこれらの影響に対する対策が望まれていた。

本発明は、かかる点に鑑み、水分あるいは温度等の影響による経時変化を防止するような表面処理を施した表面処理高温超伝導体およびそのための保護膜の製造方法を提供することを目的とする。  
〔課題を解決するための手段〕

上記課題は、少なくとも炭素 (C)、フッ素 (F) の 2 元素の結合からなり、これら炭素が少なくと

また、前記保護膜はバルク状又は薄膜状の高温超伝導体をプラズマ装置内に設置し、このプラズマ装置内に例えばフッ素化合物、たとえば、フルオロメタン系または、フルオロエタン系、あるいは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン系、あるいはフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニル、あるいは、ベンゾトリフルオリドなどの芳香族フッ素炭化水素を流入してプラズマ放電させれば、容易に形成され得る。このプラズマ放電処理は超伝導特性に影響を与えないし、しかもプラズマ装置内の圧力、印加電力および印加時間を調整すれば保護膜としてのプラズマ重合膜の厚さを容易に形成できる。

〔実施例〕

以下、図面を参照して本発明の一実施例について説明する。

第 1 図は、公知のプラズマ装置の概略構成図である。すなわち、第 1 図は平行平板型プラズマ装置 M を示し、このプラズマ装置 M はケーシング 1

を有し、このケーシング1内には相対向する平板2、3が設けられ、下方の平板3には第3図に示すような試料4が載置されている。

そして、前記両平板2、3には高周波が印加されるようになっており、ケーシング1内にはガス流入口5から処理ガスが流入されるとともに処理後のガスは排出口6から排出される。

第2図は前記試料4の断面図を示し、符号7は $\text{SiTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{HgO}$ の基板であり、この基板7上にEB法、スパッタリング法又はMBE法により高温超伝導体8( $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{LaSrCuO}$ 又は $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ )の薄膜が形成されている。この薄膜上にはプラズマ処理によってプラズマ重合膜9が付着されている。

前記プラズマ重合膜9の形成のためには前記プラズマ装置M内に流入されるガスとしてはフッ素化合物、たとえば、フルオロメタン系または、フルオロエタン系、あるいは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン系、あるいはフッ化ビニリデン、ある

いはフッ化ビニル、あるいは、ベンゾトリフルオリドなどの芳香族フッ素炭化水素が好ましく、例えばフルオロメタン系では $\text{CHF}_3$ ガスのみ、 $\text{C}_2\text{F}_4$ ガスのみ又は $\text{CF}_4$ と $\text{H}_2$ との混合ガスが好ましい。フロン系のガスであっても $\text{CF}_4$ ガスのみおよび $\text{CF}_4$ ガスと $\text{O}_2$ ガスとの混合ガスではプラズマ重合膜は形成されないばかりでなく超伝導特性も劣化されるので好ましくなく、 $\text{O}_2$ ガスのみでも好ましくない。一般に、フッ素(F)の性質は超伝導体の表面をエッチングする性質があり、フッ素が余り多いと好ましくない。そこで、フッ素の作用を水素(H)で弱めるようにしている。

第3図は、基板上に $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ からなる高温超伝導体を形成した試料に対して4種のガスを使用した場合において、プラズマ重合膜を形成した処理後の転移温度と、室温20℃における処理後の電気抵抗(R)と処理前の抵抗( $R_0$ )との比( $R/R_0$ )がどのように変化するかを示したものである。すなわち、横軸はケーシング1内の圧力

を示し(0.1~1.5 Torr)、左縦軸は抵抗比( $R/R_0$ )を、右縦軸は転移温度(Tc)を示す。

$\text{CHF}_3$ ガスのみ、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ の混合ガス又は $\text{CF}_4$ ガスのみの場合には印加電力を50Wとし、 $\text{O}_2$ ガスの場合は250Wとし、印加時間は全て10分間とした。なお、印加電力を200W以上では超伝導体表面が劣化して好ましくないので200W以下とする必要がある。この実験で用いた装置は平行平板型プラズマ装置でカソード電極の面積は300 $\text{cm}^2$ であり、単位面積当りの印加電力は上記印加電力をこの面積で割れば求まる。

また、平行平板型でなく、円筒形型プラズマ装置等プラズマ重合がおきる装置であれば、その種類は限定されない。

第3図の実験結果によれば、 $\text{CHF}_3$ ガスの場合には、その転移温度(Tc)が各ガス圧の変化に拘らず約80Kであり全くと処理前後において転移温度に変化が見られなかった。しかしながら、前記抵抗比( $R/R_0$ )は0.5又は1.5 Torrではほぼ1であり処理前後で全くと変化はなかったが0.2又

は1.0 Torrでは1より若干大きくなった。

また、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ の混合ガスの場合は1.0 Torrで転移温度は81Kから78.5Kと2.5Kだけ処理前より下がり、抵抗比は1より若干大きくなった。更に、 $\text{CF}_4$ ガスの場合は1.0 Torrで転移温度は81Kから78.5Kと2.5Kだけ処理後に下降した。そして、 $\text{O}_2$ ガスの場合は転移温度は81Kから77Kと4K程下降し、抵抗比はほぼ1であった。

したがって、 $\text{CHF}_3$ ガスを使用して、かつ、圧力0.1~1.5 Torr、印加電力200W以下、印加時間10~60分の条件でプラズマ放電処理を行えば、特に転移温度が処理前後において全く変化しないことが判明した。

また、かかる条件の下において、プラズマ処理をしたら超伝導体表面の色が黒から緑色に変化しその表面にプラズマ重合膜が形成されることが明らかとなり、その成分をX線分析(X-ray photoelectron spectroscopy (XPS))および赤外線反射スペクトル(XR)で検査したところ、第4図および第5図のようになった。

第4図はXPSによる検出結果であり、曲線のA部分は $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2$ -CFH、 $\text{CF}_2$ 基の存在、B部分はCHF-CF<sub>2</sub>、CFO、CFH、 $\text{CF}_2$ -CH<sub>2</sub>基の存在、C部分は-CH<sub>2</sub>OH、CFH-CH<sub>2</sub>基の存在を意味している。

第5図は金/シリコンウエハの上にプラズマ重合膜を付着させて赤外線反射スペクトラムの結果を示したものであり、この測定結果によれば、曲線のD部分はC-H基、E部分はC=O、CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>基、F部分はC-F、CF<sub>3</sub>基、CF<sub>2</sub>基の存在、G部分は-C-CF<sub>3</sub>基、H部分はCF<sub>3</sub>基の存在を示している。両測定結果を結合すれば、前記プラズマ重合膜はC、Fの元素からなりたっており、それが主としてCF<sub>2</sub>基、CF<sub>3</sub>基又はCO基として存在していることが判明した。CO基あるいはHとの結合基は、重合後、膜中に残存するラジカルと空気中の酸素および水素との反応によって形成されたものであり、本質的ではない。

さらに、XPSによって、高温超伝導体表面と、

次に、プラズマ放電処理をした高温超伝導体の経時変化を調べるためにプラズマ重合膜を有するものと有しないものを同時に室温の水に60分漬けて取出してみると、プラズマ重合膜を有するものは、第8図に示すように転移温度は80Kで処理前と全く変化ないばかりでなく、各温度における電気抵抗値にも全くと変化がなかった。

ところが、プラズマ処理しない同成分の高温超伝導体においては、第9図に示すように全体として電気抵抗が上昇してしまい10Kにおいても電気抵抗は0とならず、超伝導特性が全くなってしまう。このことから、前記プラズマ重合膜は耐水性の保護膜としての性格を有していることが判る。

また、プラズマ処理した高温超伝導体を90℃の温水に10分間浸漬せしめたときの性質の変化を第10図に示す。第10図の実験結果によれば、処理前後において転移温度は80Kと全く変化はないが、80K以上の温度における電気抵抗値は処理前のものに比較して増大していることが判明

プラズマ重合膜との界面を調べた。第6図は、プラズマ重合膜をつけていない、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜表面のY(イットリウム)の3dスペクトラム、第7図は、プラズマ重合膜をつけた

$\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜表面のYの3dスペクトラムの結果である。第6図の155.8 eVのピークはY-metal、157.7 eVのピークはY-oxideのピークである。これに対して、第7図では155.8 eVのY-metal、158.2 eVのY-oxideのピークの外に、160.2 eVのピークがみられる。このピークはYフッ化物のピークである。Ba、CuのXPSスペクトラムも同じくプラズマ重合膜後、Baのフッ化物、Cuのフッ化物のピークがみられる。プラズマ重合によって、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜表面とプラズマ重合膜との界面に反応があることを示している。この反応自体は、後で述べるように、

$\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜の超伝導特性に悪い影響を及ぼすことはなく、更に第8図以後で述べる水への耐性向上の原因となる。つまり、超伝導膜と重合膜が密着していることを示している。

した。また、プラズマ処理を施していないものは、図示はしていないが、超伝導特性を全く有していないことが判明した。

また、プラズマ重合膜を付けた試料を大気中、オーブンで100℃、150℃、200℃で30分間、それぞれ加熱してもそのグラフは第6図のグラフとほぼ同様となり、転移温度の変化は見られなかった。

これら耐熱性を調べるための実験結果から、本発明に係るプラズマ重合膜は耐熱性を有し、かつ高温超伝導体を大気、特にその中の窒素の影響から膜を防護していることが判明した。重合膜をつけない超伝導膜では、大気中で熱処理を行なうと、その超伝導特性が劣化する。これは、大気中の窒素の影響であることが知られている。

以上の実験例は $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系の超伝導体について行なったものであるが、

$\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 系の超伝導体についても同様にしてプラズマ処理を行なってみた。

すなわち、スパッタリング法で

$\text{Bi}_1 \text{Sr}_1 \text{Ca}_1 \text{Cu}_2 \text{O}_x$  系の超伝導膜を基板上に形成し、 $\text{CHF}_3$  ガスで、装置内の圧力を 1 Torr、印加電力 50 W、印加時間 10 分間の条件でプラズマ処理を行なったところ、第 11 図の I-V 特性グラフに示すプラズマ処理前の室温での抵抗値（直線 A の傾き）と第 12 図の I-V 特性グラフに示すプラズマ処理後の室温での抵抗値（直線 B の傾き）とは全く同一となり、プラズマ処理前後における抵抗値の変化がないことが確認された。

また、He 温度 (4.2 K) での

$\text{Bi}_1 \text{Sr}_1 \text{Ca}_1 \text{Cu}_2 \text{O}_x$  系の超伝導膜のプラズマ処理前の超伝導特性を示す第 11 図の I-V 特性 C 曲線と第 12 図のプラズマ処理後の I-V 特性 D 曲線とは同一となり、He 温度での超伝導特性にも全く変化がないことも確認された。

なお、第 13、14 図の I-V 特性グラフは非線形型性を有し、それらの曲線部分 S が超伝導特性を示すものである。

更に、プラズマ処理後のこの系の超伝導体表面の色は前述の実験例と同じように処理前の表面の

色とは異なっており、この点からもプラズマ重合膜の存在が確認された。

なお、プラズマ重合膜は、プラズマ装置内の圧力、印加電力および印加時間等の作成条件を変化させれば、その厚さを数オングストロームから 1 ミクロン程度まで調整できるが、通常 5000 Å 程度である。

〔発明の効果〕

以上説明したように、高温超伝導体の表面に  $\text{CF}_2$  基、 $\text{CF}_3$  基および CO 基等が存在する保護膜を形成すれば、耐水性および耐熱性が向上し、湿気や熱および窒素によって高温超伝導体特性特に転移温度の経時変化が起こることを有効に防止できる。また、前記保護膜は例えば  $\text{CHF}_3$  ガスを使用してプラズマ処理すれば容易に形成でき、このプラズマ処理によれば超伝導特性に変化を与えることなく前記保護膜を形成できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の一実施例におけるプラズマ処理装置の概略構成図、

第 12 図は他の高温超伝導体のプラズマ処理後の I-V 特性グラフ、

第 13 図は他の高温超伝導体のプラズマ処理前の I-V 特性グラフ、

第 14 図は他の高温超伝導体のプラズマ処理後の I-V 特性グラフである。

第 2 図は、プラズマ保護膜を有する薄膜状高温超伝導体の断面図、

第 3 図は、プラズマ処理前後における超伝導体特性の比較グラフ、

第 4 図はプラズマ重合膜の XPS 解析グラフ、

第 5 図はプラズマ重合膜の赤外線反射スペクトラム、

第 6 図はプラズマ重合していない

$\text{Y}_1 \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$  の Y の XPS スペクトラム、

第 7 図はプラズマ重合した  $\text{Y}_1 \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_x$  の Y の XPS スペクトラム、

第 8 図はプラズマ処理後の高温超伝導体を水に浸漬した場合の超伝導特性グラフ、

第 9 図はプラズマ処理前の高温超伝導体を水に浸漬した場合の超伝導特性グラフ、

第 10 図はプラズマ処理後の高温超伝導体を温水に浸漬した場合の超伝導特性グラフ、

第 11 図は他の高温超伝導体のプラズマ処理前の I-V 特性グラフ、

1 … ケーシング、

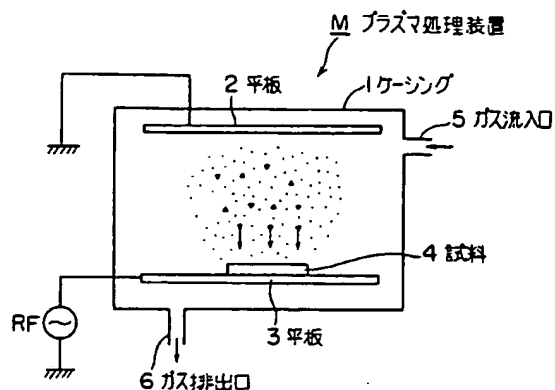
2 … 平板、

3 … 平板、

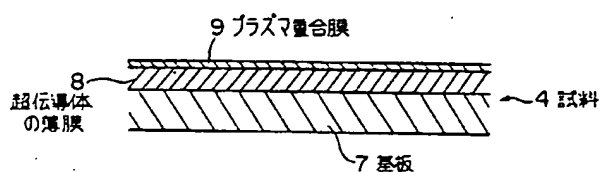
4 … 試料。

出願人代理人 井 新 貞

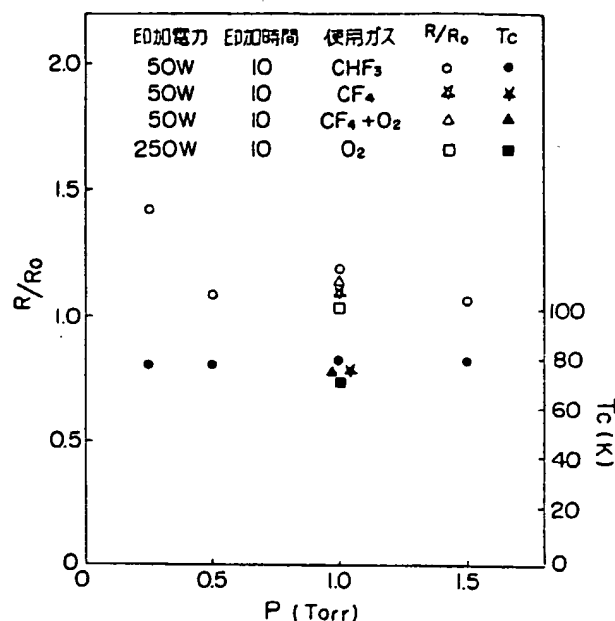




プラズマ処理装置の概略構成図  
第1図

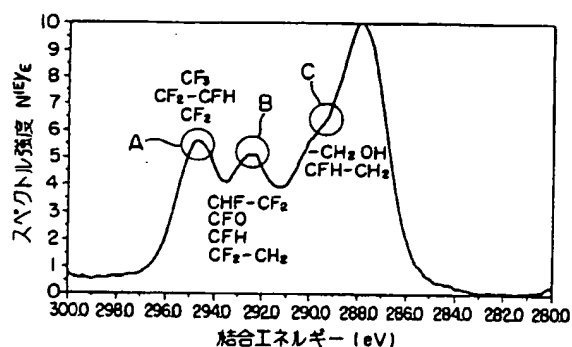


試料の断面図  
第2図



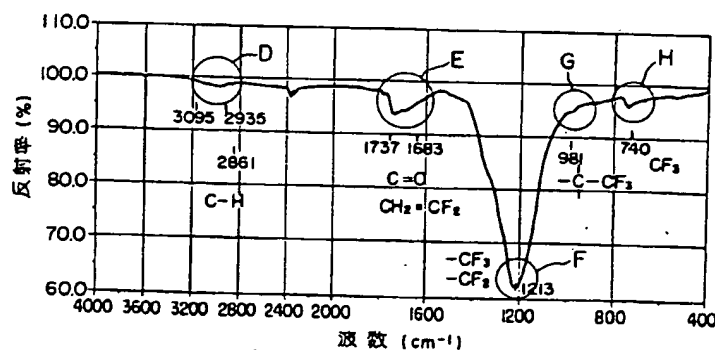
プラズマ処理前後における超伝導  
特性の比較グラフ

第3図



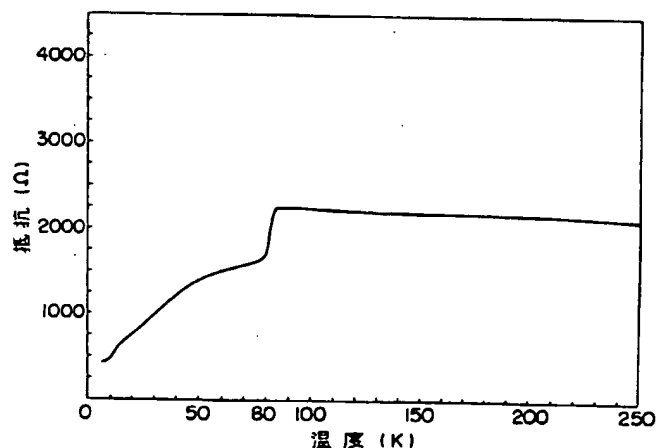
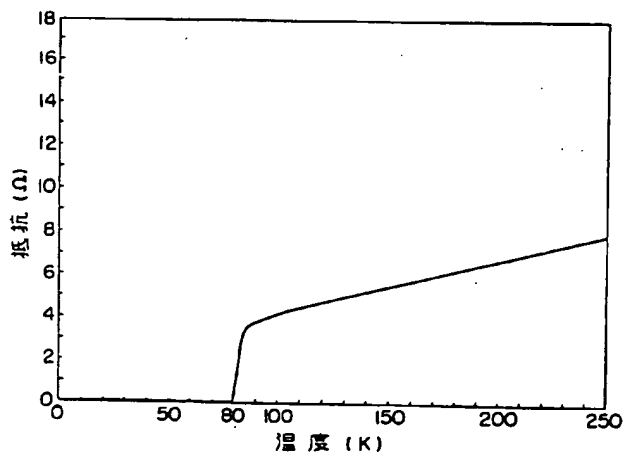
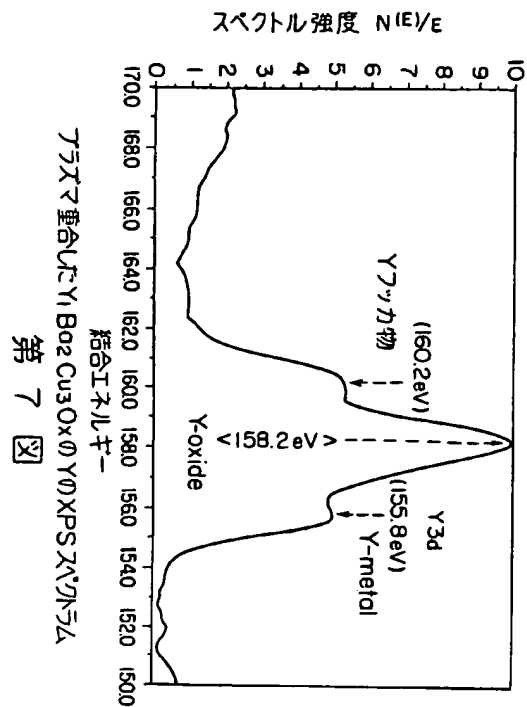
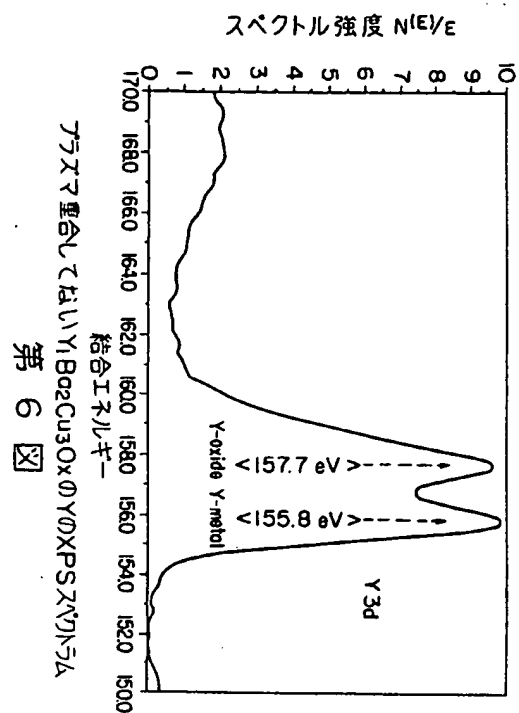
プラズマ重合膜のXPS解析グラフ

第4図

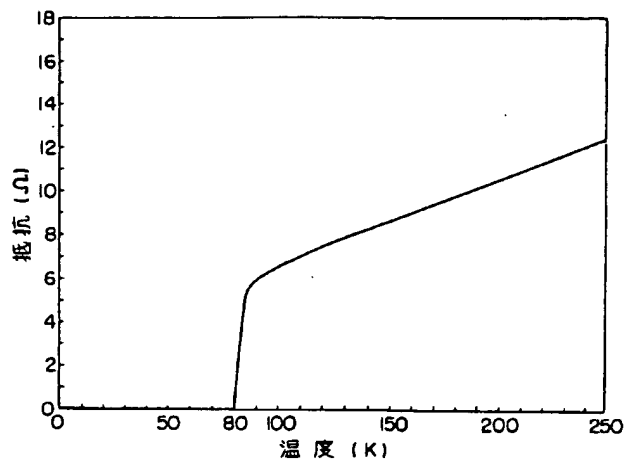


プラズマ重合膜の赤外線反射スペクトラム

第5図

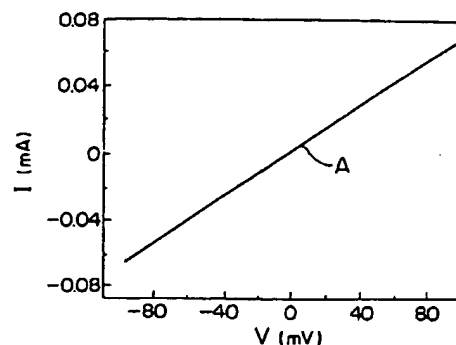






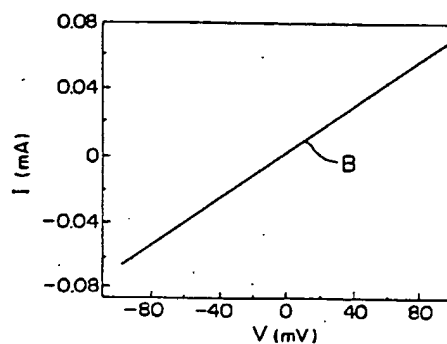
超伝導体(プラズマ処理有り)を90°Cの温水に10分浸漬した場合の超伝導特性グラフ

第10図



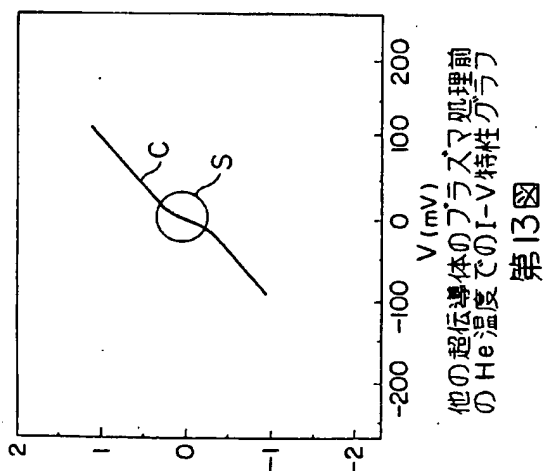
他の超伝導体のプラズマ処理前の室温でのI-V特性グラフ

第11図



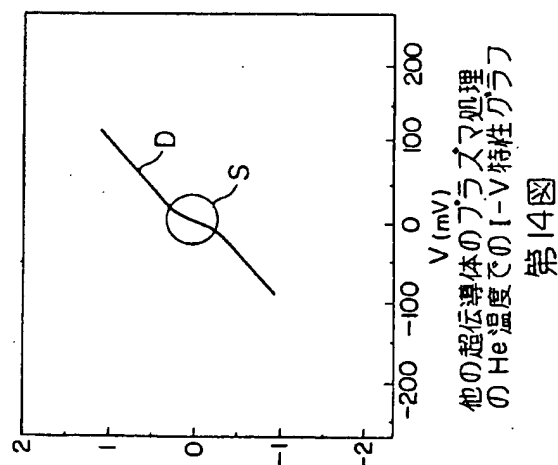
他の超伝導体のプラズマ処理後の室温でのI-V特性グラフ

第12図



他の超伝導体のプラズマ処理前のHe温度でのI-V特性グラフ

第13図



他の超伝導体のプラズマ処理後のHe温度でのI-V特性グラフ

第14図